

РЕЛАКСАЦИЯ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНОГО РЕЗИСТА ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

В.С. Просолович, Д.И. Бринкевич, Ю.Н. Янковский
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, prosolovich@bsu.by

Методом атомно-силовой микроскопии экспериментально показано, что в процессе ионной имплантации на поверхности позитивного фоторезиста ФП2190 формируются неравномерно распределенные по поверхности конусообразные структуры. Высота, диаметр в основании и плотность распределения таких структур зависит от условий облучения и вида имплантированных ионов. Наблюдаемые при имплантации изменения морфологии поверхности фоторезиста обусловлены релаксацией напряжений, образовавшихся в процессе изготовления пленки, и радиационно-химическими процессами в приповерхностном слое фоторезиста.

Введение

Повышение степени интеграции обуславливает возрастание роли ионной имплантации в создании активных областей интегральных микросхем. Основным материалом, обеспечивающим маскирование ионного пучка, является фоторезист. Однако влияние ионной имплантации на морфологию поверхности фоторезистов практически не исследовано. Указанные обстоятельства и определили цель настоящей работы – исследование модификации ионным облучением поверхности позитивного фоторезиста ФП9120, представляющего собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазида и фенолформальдегидной смолы.

Методика эксперимента

Пленка фоторезиста толщиной 1.8 мкм нанесена на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 (111) методом центрифугирования при скорости вращения 1800 об/мин. Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и механическим способом на профилометре «Dectak». Имплантация ионами Ni^+ , Fe^+ , Ag^+ , B^+ и Sb^+ с энергией 30 – 60 кэВ в интервале доз $F=1\cdot10^{15}$ – $6\cdot10^{17}$ см⁻² в режиме постоянного ионного тока (плотность ионного тока $j = 4$ мкА/см²) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} Па на имплантаторах ИЛУ-3 и «Везувий-6». Во избежание перегрева и деструкции образца в процессе имплантации на ИЛУ-3 использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный контакт пленок с металлическим основанием, охлаждаемым водой. Облучение γ -квантами ^{60}Co осуществлялось при комнатной температуре и атмосферном давлении на установке МРХ- γ -25М. Мощность поглощенной дозы составляла 0.36 ± 0.008 Гр/с. Интервал поглощенных доз 6 – 200 кГр.

Морфология поверхности полимерной пленки, модифицированной ионной имплантацией, исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре на приборе Solver P47 Pro в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц. Использовались кантилеверы серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм. Значения среднеарифметической шероховатости R_a усреднялись по результатам не менее

чем 5 измерений в различных точках образца.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Типичные для всех исследовавшихся полимеров трёхмерные АСМ изображения имплантированной поверхности показаны на рис. 1. Рельеф исходной (неимплантированной) поверхности достаточно гладкий, средняя арифметическая шероховатость R_a составляет ~ 0.2 нм. Высота отдельных неровностей не превышает 1.5 – 2 нм.

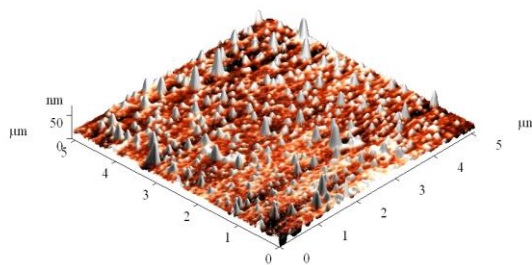


Рис. 1. АСМ изображения поверхности фоторезиста, имплантированного ионами Fe дозой $2.5\cdot10^{16}$ см⁻².

Имплантация приводит к появлению на поверхности фоторезиста конусообразных структур (рис. 1), которые наблюдались при всех имплантированных ионах уже на начальных дозах. Высота, диаметр в основании и плотность таких образований зависела от вида имплантированного иона и условий облучения. Конусообразные структуры распределены по поверхности фоторезиста очень неравномерно. Среди них преобладают достаточно крупные структуры с диаметром в основании ~ 100 – 150 нм и высотой до 50–60 нм. С ростом дозы имплантации размеры конусообразных структур уменьшаются, их количество растет и при дозах свыше $7\cdot10^{16}$ см⁻² они начинают перекрываться. На отдельных образцах наблюдались «кратеры», обусловленные, вероятнее всего, выходом остатков растворителя и азо-

та, образующегося при радиационном разложении диазохинона.

С образованием конусообразных структур при имплантации связан существенный рост среднеарифметической шероховатости R_a (рис. 2) на начальных дозах имплантации. Отметим, что величина R_a существенным образом зависит от условий имплантации. Так, при имплантации на ускорителе «Везувий-6» величина R_a обычно ниже (примерно в 3-4 раза), чем на имплантаторе ИЛУ-3. Масса имплантируемого иона оказывает существенно меньшее влияние. Значения R_a для разных ионов различались не более чем на 50-60% при имплантации на одном имплантаторе (рис. 2).

При увеличении дозы Φ имплантации наблюдается снижение величины R_a , причем для более тяжелых ионов это снижение наблюдается при меньших значениях Φ (рис. 2а).

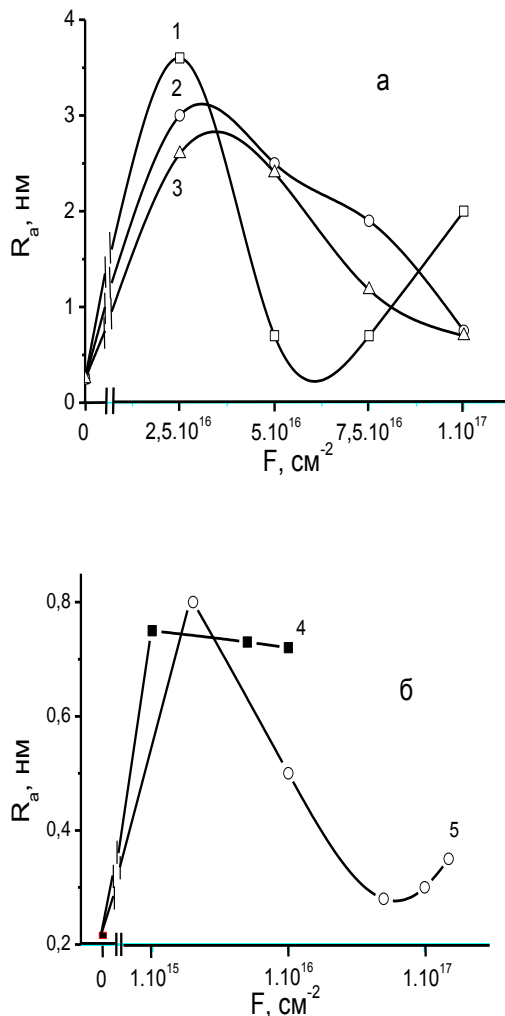


Рис. 2. Дозовые зависимости шероховатости R_a образцов имплантированных ионами Ag (1), Ni (2) и Fe (3) на ускорителе ИЛУ-3 (а) и ионами В (4) и Sb (5) на ускорителе «Везувий-6» (б).

Существенной усадкой фоторезиста в процессе имплантации не наблюдается. Толщина пленки изменялась в пределах погрешности измерений,

составлявшей ~ 20 нм, при дозах имплантации вплоть до $1 \cdot 10^{16}$ см⁻². Эти экспериментальные результаты коррелируют с данными работы [1], полученными методом атомно-силовой микроскопии при имплантации тонким ионным пучком тонкой полиимидной пленки. Так, в работе [1] показано, что распыление (усадка) пленки полиимида наблюдается при флюенсах ионов Fe⁺ и Au⁺ свыше $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² и даже при $\Phi = 1 \cdot 10^{18}$ см⁻² величина усадки не превышала 80 нм, что существенно ниже толщины пленки. Такого же результата следовало ожидать и для полимерной пленки фоторезиста.

Объяснить полученные экспериментальные результаты можно с учетом следующего. При высокоэнергетичном воздействии происходит процесс ионизации, заключающийся в удалении электрона с определенной молекулярной орбитали и формировании так называемой «дырки». В макромолекулах следует учитывать возможность образования делокализованных ионизированных состояний с эффективным размером, существенно превышающим размер элементарного звена, и возможность быстрой (недиффузионной) миграции «дырки» по цепи макромолекулы на значительные в молекулярном масштабе расстояния. Первичные физические процессы (ионизация или возбуждение) и следующие за ними химические изменения (разрыв связи, деструкция молекулы) могут быть разделены существенным расстоянием вследствие эффективной миграции «дырок» и переноса возбуждения [2]. Следует также учитывать микрофазную неоднородность (микрогетерогенность) макроструктуры полимера. В полимерных материалах возможен перенос электрона или «дырки» через границу раздела фаз, что может привести к локализации радиационных повреждений в определенных микрообластях системы (например, вблизи раздела фаз) [2]. Проявлением такой локализации радиационно-индуцированной модификации полимеров, приводящей к локальному хаотичному вспучиванию поверхности полимера, и являются, на наш взгляд, наблюдавшиеся экспериментально конусообразные структуры на поверхности имплантированного полимера.

Наличие локальных упругих напряжений сжатия в полимере, например, у границы раздела микрофаз позволяет оценить размер конусообразных структур. Так, плотность упругой энергии в сжатом материале [3]:

$$f = p^2 / 2E,$$

где p – напряжение, E – модуль упругости. Релаксация напряжений сжатия может приводить к формированию конусообразных структур. Если считать упругие напряжения сферическими с радиусом r , то при образовании «конуса» освобождается упругая энергия в объеме $\sim r^3$ равная

$$-\Delta F_{\text{упр}} = f \cdot r^3 = (p^2 / 2E) r^3$$

и требуется затрата работы на создание новой поверхности площадью $\sim l^2$

$$\Delta F_{\text{пов}} = l^2 \sigma,$$

где σ – поверхностная энергия, l – радиус конуса в

основании.

Тогда изменение энергии системы:

$$\Delta F = \Delta F_{\text{упр}} + \Delta F_{\text{пов}} = \frac{1}{2} \sigma \cdot (p^2/2E) r^3.$$

Предполагая полную релаксацию $\Delta F = 0$, можно оценить размеры конусов в основании

$$l = p \cdot (r^3/2E\sigma)^{1/2} \quad (1)$$

Таким образом, размеры формирующихся конусообразных структур прямо пропорциональны величине напряжений сжатия и размерам напряженной области в степени 3/2.

Согласно формуле (1) нами была проведена оценка величины напряжений сжатия p , необходимой для формирования экспериментально наблюдавшихся конусообразных структур. Для расчета этих напряжений использовались значения модуля упругости E и поверхностной энергии σ из [4]. Оказалось, что для формирования экспериментально наблюдавшихся конусообразных структур с диаметром в основании ~ 200 мкм достаточны упругие напряжения в пределах 0,1 – 1 МПа. Отметим, что такие значения напряжений характерны для тонких промышленных пленок и могут возникать при их сушке. Высокоэнергетичное облучение выступает в данном случае в качестве лишь «спускового крючка» для высвобождения энергии, запасенной в деформированных областях полимера.

Такой подход дает возможность с высокой степенью достоверности описать формирование конусообразных структур на начальных этапах облучения. В области высоких доз имплантации картина усложняется. Вследствие высокой локальной неоднородности процессов радиационно-индуцированной модификации полимеров в процессе их облучения возможна как релаксация существующих, так и формирование новых полей упругих напряжений вблизи вновь сформированных межфазных границ раздела. Кроме того, в процессе имплантации возможно распыление сформировавшихся ранее конусообразных структур. Эти обстоятельства могут приводить к трансформации конусообразных структур и снижению среднеарифметической шероховатости R_a поверхности фоторезиста, наблюдавшейся в диапазоне флюенсов $(1-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Возрастание R_a при Φ свыше $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ обусловлено на наш взгляд преимущественно деструкцией и распылением приповерхностного слоя полимера и образованием углеродно-металлических нанокластеров. Так, в работе [1] показано, что сфокусированный ионный пучок при дозах свыше $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ формирует на поверхности по-

лимера «канавку», причем глубина этих «канавок» возрастала с ростом дозы ионов и для ионов Ag^+ составляла около 80 нм при $\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Этого же следует ожидать и для фоторезиста, имеющего сравнимую с полимером плотность. С другой стороны, отметим, что рассчитанные с помощью программы SRIM [5] пробеги (R_p) ионов Ag^+ в исследовавшемся фоторезисте составили ~ 70 нм. С учетом вышесказанного, можно ожидать при дозах $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ выход на поверхность фоторезиста углеродно-металлических нанокластеров, сформировавшихся на начальной стадии имплантации. Поэтому при этих дозах на поверхности полимера формируется лабиринтоподобная структура, коррелирующая со структурой металлических нанокластеров.

Существенно более низкие значения R_a при имплантации на имплантаторе «Везувий-6» (рис. 2б) по сравнению с ИЛУ-3 (рис. 2а) обусловлены техническими особенностями этих имплантаторов. «Везувий-6» имеет вращающийся барабан, вследствие чего имплантация носит квазиимпульсный характер. С другой стороны, в ИЛУ-3 пластина постоянно находится под пучком ионов.

Заключение

В процессе ионной имплантации происходит модификация морфологии поверхности диазохиноноволачного фоторезиста, выражающаяся в формировании неравномерно распределенных по поверхности конусообразных структур. Высота, диаметр в основании и плотность распределения таких структур зависит от условий облучения и вида имплантированных ионов. Наблюдаемые при имплантации изменения морфологии поверхности фоторезиста обусловлены релаксацией напряжений, образовавшихся в процессе изготовления резистивной пленки, и радиационно-химическими процессами в приповерхностном слое фоторезиста.

Список литературы

1. Харченко А.А. и др. // Вестник БГУ. Сер.1. 2012. № 2. С. 29-31.
2. Экспериментальные методы химии высоких энергий. М.: МГУ, 2009. С.169-178.
3. Щукин Е.Д. // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2012. Т. 53, № 1. С.50-72.
4. Энциклопедия полимеров. М. 1974.
5. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York, 1985 (SRIM-2010 software at <http://www.srim.org>).

RELAXATION OF ELASTIC STRESSES NEAR THE SURFACE OF THE NAPHTHOQUINONDIAZIDE-NOVOLAK RESIST AT ION IMPLANTATION

V.S. Prosolovich, D.I. Brinkevich, Yu.N. Yankovski.

Belarusian State University, Nezavisimosty ave., 4, Minsk, 220030, Belarus, prosolovich@bsu.by

It has been experimentally demonstrated that the formation of cone-shaped structures randomly arranged on the surface of the positive naphthoquinondiazide-novolak photoresist FP2190 was observed under ion implantation. The height, diameter at the base and the distribution density of these structures is dependent on the irradiation conditions, and the type of the implanted ions. The observed changes in the morphology of the photoresist surface is due to the relaxation of stresses generated during manufacture of the film, and radiation-chemical processes in the surface layer of photoresist.